

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/003690

International filing date: 08 April 2005 (08.04.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE

Number: 102004018544.1

Filing date: 14 April 2004 (14.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 02 May 2005 (02.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EPO5/03690

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:** 10 2004 018 544.1**Anmeldetag:** 14. April 2004**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft,
67063 Ludwigshafen/DE**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung von 1,3,5-Triazincarbamaten und -harnstoffen**IPC:** C 07 D 251/70**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

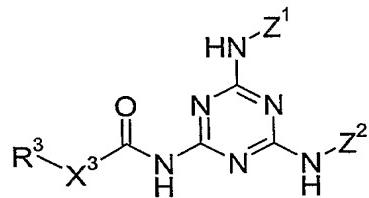
München, den 18. November 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Almeida S".

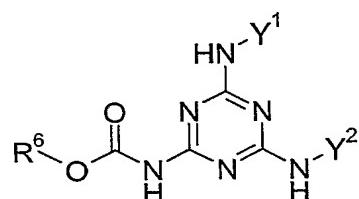
Bleauschus

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 1,3,5-Triazincarbamaten der Formel (I),



aus 1,3,5-Triazincarbamaten der Formel (II),



worin

Y¹ und Z¹ entweder beide Wasserstoff oder Y¹ eine Gruppe der Formel – (CO)-O-R⁴ und Z¹ eine Gruppe der Formel –(CO)-X¹-R¹,

15 Y² und Z² entweder beide Wasserstoff oder Y² eine Gruppe der Formel – (CO)-O-R⁵ und Z² eine Gruppe der Formel –(CO)-X²-R²,

20 R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶ jeweils unabhängig voneinander den Rest eines Alkohols oder Amins und

X¹, X² und X³ jeweils unabhängig voneinander Sauerstoff oder unsubstituierten Stickstoff (NH)

25 bedeuten,

dadurch gekennzeichnet, dass

man die Reaktion bei einer Temperatur von 40 bis 120 °C und

30 in Gegenwart mindestens eines Katalysators durchführt, der ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Zinnverbindungen, Cäsiumsalze, Alkalimetall(hydrogen)-carbonate und tertiäre Amine.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur zwischen 60 und 110 °C beträgt.

3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
5 daß es sich bei den Resten R¹, R² und R³ unabhängig voneinander um C₁ – C₁₈-Alkyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C₂ – C₁₈-Alkyl, C₂ – C₁₈-Alkenyl, C₆ – C₁₂-Aryl, C₅ – C₁₂-Cycloalkyl oder einen fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder 10 Schwefelatome aufweisenden Heterocyclus, wobei die genannten Reste jeweils durch Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiert sein können,
15 sowie ferner um Reste

15 -(CO)-R⁷, -(CO)-O-R⁷ oder -(CO)-(NH)-R⁷,

worin

20 R⁷ C₁ – C₁₈-Alkyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C₂ – C₁₈-Alkyl, C₂ – C₁₈-Alkenyl, C₆ – C₁₂-Aryl, C₅ – C₁₂-Cycloalkyl oder einen fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder 25 Schwefelatome aufweisenden Heterocyclus, wobei die genannten Reste jeweils durch Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Heteroatome und/oder Heterocyclen bedeuten kann,

handelt.

30 4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkohole R¹OH, R²OH und R³OH bzw. Amine R¹NH₂, R²NH₂ und R³NH₂, eine Siedepunktsdifferenz von mindestens 20 °C gegenüber dem höchstsiedenden der Alkohole R⁴OH, R⁵OH und R⁶OH aufweisen.

35 5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei mindestens einem der Alkohole R¹OH, R²OH und R³OH um ein alkoxyliertes Monoöl der Formel

R⁸-O-[-X_i-]_n-H

40 handelt, worin

R⁸ C₁ – C₁₈-Alkyl sein kann,

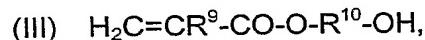
n eine positive ganze Zahl zwischen 1 und 50 und

jedes X_i für $i = 1$ bis n unabhängig voneinander ausgewählt sein kann aus der Gruppe -CH₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(CH₃)-O-, -CH(CH₃)-CH₂-O-, -CH₂-C(CH₃)₂-O-,
5 -C(CH₃)₂-CH₂-O-, -CH₂-CHVin-O-, -CHVin-CH₂-O-, -CH₂-CHPh-O- und
-CHPh-CH₂-O-,

worin Ph für Phenyl und Vin für Vinyl steht.

10 6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei mindestens einem der Alkohole R¹OH, R²OH und R³OH um ein Monool handelt, das mindestens eine polymerisierbare Gruppe und genau eine Hydroxygruppe trägt.

15 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Verbindungen, die mindestens eine polymerisierbare Gruppe und genau eine Hydroxygruppe tragen um solche der Formeln



25 handelt,

worin

30 R⁹ Wasserstoff oder Methyl, bevorzugt Wasserstoff,

R¹⁰ einen zweiwertigen linearen oder verzweigten C₂-C₁₈-Alkylenrest,

X_i die gleiche Bedeutung hat wie in Anspruch 5 ausgeführt und

35 k eine positive ganze Zahl von 1 bis 20

bedeutet.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens einer der Alkohole R¹OH, R²OH und R³OH ausgewählt ist unter Polyetherolen oder Polyesterolen unter der Voraussetzung, daß gleichzeitig mindestens einer der Alkohole R¹OH, R²OH und R³OH ein Monool mit mindestens einer polymerisierbaren Gruppe und genau einer Hydroxygruppe ist.
- 5
9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die niederen Alkohole R⁴OH, R⁵OH und R⁶OH destillativ aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt werden.
- 10
10. Verwendung von 1,3,5-Triazincarbamaten und -harnstoffen hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche in der Beschichtung von Substraten ausgewählt aus der Gruppe umfassend Holz, Holzfurnier, Papier, Pappe, Karton, Textil, Leder, Vlies, Kunststoffoberflächen, Glas, Keramik, mineralische Baustoffe, Metalle und beschichtete Metalle.
- 15

Verfahren zur Herstellung von 1,3,5-Triazincarbamaten und -harnstoffen

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von 1,3,5-Triazincarbamaten und -harnstoffen aus anderen 1,3,5-Triazincarbamaten.

US 4,939,213 beschreibt die Beschichtungen, die durch Härtung von Tricarbamoyl-triazinen mit aktive Wasserstoffatome enthaltenden Polyacrylaten oder Polyesterolen 10 bei Raumtemperatur in Gegenwart eines Härtungskatalysators entstehen. Als Katalysator werden Zinnsalze sowie quaternäre und ternäre kationische Salze offenbart. In den Beispielen 7 und 8 wird die Härtung bei Raumtemperatur in Gegenwart eines Zinnkatalysators beschrieben, jedoch ohne die Angabe der Reaktionszeit.

- 15 US 5,565,243 beschreibt die Grundierungslacke, die Tricarbamoyltriazine mit Alkylgruppen bis zu 12 Kohlenstoffatomen und Harz als Bindemittel sowie einen Decklack aus Polyepoxid und Vernetzer enthalten, wobei der Grundierungslack beispielsweise mit Zinnverbindungen und der Decklack beispielsweise mit sekundären oder tertiären Aminen gehärtet werden kann. Die Beispiele werden jeweils bei Raumtemperatur ge- 20 härtet.

Nachteilig an diesen Systemen ist, daß der abgespaltene niedere Alkohol aus den Tricarbamoyltriazinen nicht entweichen kann. Zudem kann durch die Härtung infolge zunehmender Vernetzung in der Beschichtung kein hoher Umsatz erzielt werden. Die 25 Härtung bei Raumtemperatur erfordert zudem lange Reaktionszeiten. Die eingesetzten Tricarbamoyltriazine werden durch Umsetzung von hochreaktiven 1,3,5-Triazintriisocyanat mit Alkoholen, Aminen etc. hergestellt, die infolge ihrer Reaktivität schlecht lagern- und transportierbar und darüberhinaus toxisch sind.

- 30 Die Darstellung von 1,3,5-Triazincarbamaten ist beispielsweise in DE-A1 101 51 564 oder WO 97/08235, S. 3, Z. 9 - 22 beschrieben. Die dort genannten Darstellungswege führen zu alkylsubstituierten 1,3,5-Triazincarbamaten. Diese Methoden sind aufgrund des stark basischen Reaktionsmediums nicht für funktionelle Gruppen wie Ester- oder Carbamatgruppen geeignet.

- 35 EP-A2 305 115 beschreibt strahlungsaktivierbare 1,3,5-Triazinverbindungen, die mindestens eine halogenhaltige Gruppe CX₃ enthalten und über UV-Belichtung eine radikalische Polymerisation photochemisch auslösen können. Weiterhin können die Triazinverbindungen radikalisch polymerisierbare Gruppen, z. B. Hydroxyethylacrylat, angebunden über eine Urethangruppe, enthalten.
- 40

2

EP-A 359 430 beschreibt ebenfalls halogenhaltige 1,3,5-Triazinverbindungen, die gleichzeitig eine radikalisch polymerisierbare Gruppe enthält. Derartige Verbindungen bilden unter dem Einfluss von Licht Radikale.

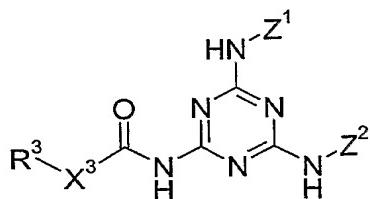
- 5 Die strahlungsaktivierbaren Halogengruppen in diesen Systemen wirken sich nachteilig auf die UV-Beständigkeit solcher Verbindungen oder Beschichtungen, die solche enthalten, aus und führen zu einer erhöhten Vergilbung.

In EP-A 366 884 sind 1,3,5-Triazinverbindungen beschrieben, die mindestens zwei vinyl-terminierte Gruppen und mindestens eine Carbamylgruppe enthalten. Diese 1,3,5-Triazinverbindungen enthalten Reaktionsprodukte von Melamin mit Aldehyden, insbesondere mit Formaldehyd. Neben den Vinylendgruppen enthalten die 1,3,5-Triazinverbindungen Methyol- und/oder alkylierte Methyolgruppen.

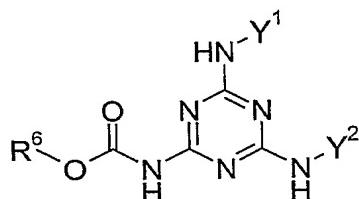
- 15 Ein ähnliches System ist in EP-A 473 948 beschrieben. Es handelt sich um substituierte 1,3,5-Triazine, die durch Kondensation von Melamin mit Formaldehyd erhalten werden und ethylenisch ungesättigte Gruppen enthalten. Derartige Gruppen sind säureempfindlich.

20 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es ein Verfahren zur Herstellung von 1,3,5-Triazincarbamaten und -harnstoffen zur Verfügung zu stellen, das von un- oder wenig toxischen Verbindungen ausgehen soll und die Zielprodukte in hohen Ausbeuten bei niedrigen Reaktionszeiten liefern soll.

- 25 Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von 1,3,5-Triazincarbamaten der Formel (I),



- 30 aus 1,3,5-Triazincarbamaten der Formel (II),



worin

Y^1 und Z^1 entweder beide Wasserstoff oder Y^1 eine Gruppe der Formel $-(CO)-O-R^4$ und Z^1 eine Gruppe der Formel $-(CO)-X^1-R^1$,

5 Y^2 und Z^2 entweder beide Wasserstoff oder Y^2 eine Gruppe der Formel $-(CO)-O-R^5$ und Z^2 eine Gruppe der Formel $-(CO)-X^2-R^2$,

R^1, R^2, R^3, R^4, R^5 und R^6 jeweils unabhängig voneinander den Rest eines Alkohols oder Amins und

10 X^1, X^2 und X^3 jeweils unabhängig voneinander Sauerstoff oder unsubstituierten Stickstoff (NH)

bedeuten,

15 in dem

man die Reaktion bei einer Temperatur von 40 bis 120 °C und

20 in Gegenwart mindestens eines Katalysators durchführt, der ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Zinnverbindungen, Cäsiumsalze, Alkalimetall(hydrogen)carbonate und tertiäre Amine.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren liefert 1,3,5-Triazincarbamate und -harnstoffe in gegenüber dem Stand der Technik verbesserten Ausbeuten, so daß insbesondere die Raum-Zeit-Ausbeute bei der Herstellung verbessert ist. Durch die Erhöhung der Temperatur gegenüber der Härtung bei Raumtemperatur und die erfindungsgemäße Verfahrensführung werden Umsätze erzielt und damit Verbindungen darstellbar, die durch Umsetzung bei Raumtemperatur nicht zu erzielen wären.

30 Da die Temperatur im erfindungsgemäßen katalysierten Verfahren niedriger ist als bei der rein thermischen Herstellung, sind günstigere Farbzahlen erzielbar.

35 Die Reste R^4, R^5 und R^6 sind jeweils unabhängig voneinander abgeleitet von Alkoholen R^4OH, R^5OH und R^6OH , die einen Siedepunkt bei Normaldruck von 120 °C oder weniger aufweisen, bevorzugt von 100 °C oder weniger, besonders bevorzugt von 80 °C oder weniger und ganz besonders bevorzugt von 70 °C oder weniger.

40 Beispiele für die Reste R^4, R^5 und R^6 sind jeweils unabhängig voneinander C_1-C_4 -Alkyl, womit in dieser Schrift Methyl, Ethyl, iso-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek-Butyl und tert-Butyl gemeint sind, bevorzugt sind Methyl, Ethyl und n-Butyl, ganz besonders bevorzugt sind Methyl und n-Butyl und insbesondere Methyl.

Die Reste R⁴, R⁵ und R⁶ können gleich oder verschieden sein, bevorzugt handelt es sich um nicht mehr als zwei verschiedene Reste.

Bevorzugte Verbindungen (II) sind solche, in denen mindestens einer, besonders be-

5 vorzugt zwei der Reste Y¹ und Y² die Gruppen -(CO)-O-R⁴ bzw. -(CO)-O-R⁵ ist/sind.

Demzufolge sind bevorzugte Verbindungen (I) solche, in denen mindestens einer, be-
sonders bevorzugt zwei der Reste Z¹ und Z² die Gruppen -(CO)-X¹-R¹ bzw.

-(CO)-X²-R² ist/sind.

10 Ganz besonders bevorzugt eingesetzte 1,3,5-Triazincarbamate (II) sind die 1,3,5-Tria-
zin(trimethyl)carbamate, 1,3,5-Triazin(triethyl)carbamate, 1,3,5-Triazin(tri-n-butyl)car-
bamate oder gemischte Methyl/n-Butyl-1,3,5-Triazincarbamate.

Die Darstellung der eingesetzten 1,3,5-Triazincarbamate ist erfindungsgemäß nicht

15 wesentlich und kann beispielsweise erfolgen wie in DE-A1 101 51 564 oder
WO 97/08235, S. 3, Z. 9 - 22 beschrieben.

Die Reste R¹-X¹, R²-X² und R³-X³ sind abgeleitet von Alkoholen R¹OH, R²OH und
R³OH bzw. Aminen R¹NH₂, R²NH₂ und R³NH₂.

20 Besonders bevorzugt im erfindungsgemäßen Verfahren sind solche Alkohole R¹OH,
R²OH und R³OH bzw. Amine R¹NH₂, R²NH₂ und R³NH₂, deren niedrigst siedendes
eine Siedepunktdifferenz von mindestens 20 °C, bevorzugt mindestens 40 und be-
sonders bevorzugt mindestens 60 °C gegenüber dem höchstsiedenden der Alkohole
25 R⁴OH, R⁵OH und R⁶OH aufweisen.

Bei den Resten R¹, R² und R³ kann es sich beispielsweise handeln um C₁ – C₁₈-Alkyl,
gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder
ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes
C₂ – C₁₈-Alkyl, C₂ – C₁₈-Alkenyl, C₆ – C₁₂-Aryl, C₅ – C₁₂-Cycloalkyl oder einen fünf- bis
sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden Hete-
rocyclus, wobei die genannten Reste jeweils durch Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Hete-
roatome und/oder Heterocyclen substituiert sein können, sowie ferner um Reste

35 -(CO)-R⁷, -(CO)-O-R⁷ oder -(CO)-(NH)-R⁷,

worin R⁷ C₁ – C₁₈-Alkyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder
Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Imino-
gruppen unterbrochenes C₂ – C₁₈-Alkyl, C₂ – C₁₈-Alkenyl, C₆ – C₁₂-Aryl, C₅ – C₁₂-Cy-
cloalkyl oder einen fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwe-
felatome aufweisenden Heterocyclus, wobei die genannten Reste jeweils durch Aryl,
Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Heteroatome und/oder Heterocyclen bedeuten kann.

Darin bedeuten C₁ – C₁₈-Alkyl und gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C₂ – C₁₈-Alkyl beispielsweise gegebenenfalls durch Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C₁ – C₁₈-Alkyl beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Etylhexyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hetadecyl, Octadecyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl,

10 Benzyl, 1-Phenylethyl, 2-Phenylethyl, α,α -Dimethylbenzyl, Benzhydryl, p-Tolylmethyl, 1-(p-Butylphenyl)-ethyl, p-Chlorbenzyl, 2,4-Dichlorbenzyl, p-Methoxybenzyl, m-Ethoxybenzyl, 2-Cyanoethyl, 2-Cyanopropyl, 2-Methoxycarbonethyl, 2-Ethoxycarbonylethyl, 2-Butoxycarbonylpropyl, 1,2-Di-(methoxycarbonyl)-ethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Butoxyethyl, Diethoxymethyl, Diethoxyethyl, 1,3-Dioxolan-2-yl, 1,3-Dioxan-2-yl, 2-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxypropyl, 2-Octyloxyethyl, Chlormethyl, 2-Chlorethyl, Trichlormethyl, Trifluormethyl, 15 1,1-Dimethyl-2-chlorethyl, 2-Methoxyisopropyl, 2-Ethoxyethyl, Butylthiomethyl, 2-Decylthioethyl, 2-Phenylthioethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl, 4-Hydroxybutyl, 6-Hydroxyhexyl, 2-Aminoethyl, 2-Aminopropyl, 3-Aminopropyl, 4-Aminobutyl, 6-Aminohexyl, 2-Methylaminoethyl, 2-Methylamino-propyl, 3-Methylaminopropyl, 4-Methylaminobutyl, 6-Methylaminohexyl, 2-Dimethylaminoethyl, 2-Dimethylaminopropyl, 3-Dimethylaminopropyl, 4-Dimethylaminobutyl, 26 6-Dimethylaminohexyl, 2-Hydroxy-2,2-dimethylethyl, 2-Phenoxyethyl, 2-Phenoxypropyl, 3-Phenoxypropyl, 4-Phenoxybutyl, 6-Phenoxyhexyl, 2-Methoxyethyl, 2-Methoxypropyl, 3-Methoxypropyl, 4-Methoxybutyl, 6-Methoxyhexyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Ethoxypropyl, 3-Ethoxypropyl, 4-Ethoxybutyl oder 6-Ethoxyhexyl,

25 gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C₂ – C₁₈-Alkyl beispielsweise 5-Hydroxy-3-oxa-pentyl, 8-Hydroxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Hydroxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Hydroxy-4-oxa-heptyl, 11-Hydroxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Hydroxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Hydroxy-5-oxa-nonyl, 14-Hydroxy-5,10-oxa-tetradecyl, 5-Methoxy-3-oxa-pentyl, 8-Methoxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Methoxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Methoxy-4-oxa-heptyl, 11-Methoxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Methoxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Methoxy-5-oxa-nonyl, 14-Methoxy-5,10-oxa-tetra-decyl, 5-Ethoxy-3-oxa-pentyl, 8-Ethoxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Ethoxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 30 7-Ethoxy-4-oxa-heptyl, 11-Ethoxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Ethoxy-4,8,12-trioxa-penta-decyl, 9-Ethoxy-5-oxa-nonyl oder 14-Ethoxy-5,10-oxa-tetradecyl.

35 Die Anzahl der Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder Iminogruppen ist nicht beschränkt. In der Regel beträgt sie nicht mehr als 5 in dem Rest, bevorzugt nicht mehr als 4 und ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 3.

Weiterhin befinden sich zwischen zwei Heteroatomen in der Regel mindestens ein Kohlenstoffatom, bevorzugt mindestens zwei.

Substituierte und unsubstituierte Iminogruppen können beispielsweise Imino-, Methyl-

- 5 imino-, *iso*-Propylimino, n-Butylimino oder *tert*-Butylimino sein.

Weiterhin bedeutet

gegebenenfalls durch Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Heteroatome und/oder Heterocyc-

- 10 len substituiertes C₂ – C₁₈-Alkenyl beispielsweise Vinyl, 1-Propenyl, Allyl, Methallyl, 1,1-Dimethylallyl, 2-Butenyl, 2-Hexenyl, Octenyl, Undecenyl, Dodecenyl, Octadecenyl, 2-Phenylvinyl, 2-Methoxyvinyl, 2-Ethoxyvinyl, 2-Methoxyallyl, 3-Methoxyallyl, 2-Ethoxy-allyl, 3-Ethoxyallyl oder 1- oder 2-Chlorvinyl,

- 15 gegebenenfalls durch Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Heteroatome und/oder Heterocyc-
len substituiertes C₆ – C₁₂-Aryl beispielsweise Phenyl, Tollyl, Xylyl, α -Naphthyl, β -Naph-
thyl, 4-Diphenyl, Chlorphenyl, Dichlorphenyl, Trichlorphenyl, Difluorphenyl, Methyl-
phenyl, Dimethylphenyl, Trimethylphenyl, Ethylphenyl, Diethylphenyl, *iso*-Propylphenyl,
tert-Butylphenyl, Dodecylphenyl, Methoxyphenyl, Dimethoxyphenyl, Ethoxyphenyl,

- 20 Hexyloxyphenyl, Methylnaphthyl, Isopropynaphthyl, Chlornaphthyl, Ethoxynaphthyl,
2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,6-Dichlorphenyl,
4-Bromphenyl, 2- oder 4-Nitrophenyl, 2,4- oder 2,6-Dinitrophenyl, 4-Dimethylamino-
phenyl, 4-Acetylphenyl, Methoxyethylphenyl oder Ethoxymethylphenyl,

- 25 gegebenenfalls durch Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Heteroatome und/oder Heterocyc-
len substituiertes C₅ – C₁₂-Cycloalkyl beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooc-
tyl, Cyclododecyl, Methylcyclopentyl, Dimethylcyclopentyl, Methylcyclohexyl, Dimethyl-
cyclohexyl, Diethylcyclohexyl, Butylcyclohexyl, Methoxycyclohexyl, Dimethoxycyclohe-
xyl, Diethoxycyclohexyl, Butylthiocyclohexyl, Chlorcyclohexyl, Dichlorcyclohexyl, Dich-
lorcyclopentyl sowie ein gesättigtes oder ungesättigtes bicyclisches System wie z.B.
Norbornyl oder Norbornenyl und

ein fünf- bis sechsgliedriger, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufwei-
sender Heterocyclus beispielsweise Furyl, Thiophenyl, Pyrryl, Pyridyl, Indolyl, Benzo-
35 xazolyl, Dioxolyl, Dioxyl, Benzimidazolyl, Benzthiazolyl, Dimethylpyridyl, Methylchinolyl,
Dimethylpyrryl, Methoxyfuryl, Dimethoxypyridyl, Difluorpyridyl, Methylthiophenyl, Iso-
propylthiophenyl oder *tert*-Butylthiophenyl.

In einer Ausführungsform der Erfindung kann es sich bei den Alkoholen R¹OH, R²OH

- 40 und R³OH um Monoole handeln, also solche Alkohole mit genau einer Hydroxyfunktion
(-OH).

Bevorzugte Monoole R¹OH, R²OH und R³OH sind n-Butanol, sek-Butanol, iso-Butanol, tert.-Butanol, n-Pentanol, n-Hexanol, n-Heptanol, n-Octanol, n-Decanol, n-Dodecanol (Laurylalkohol), 2-Ethylhexanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmono-ethylether, 1,3-Propandiolmonomethylether, Laurylalkohol (1-Dodecanol), Myristylalkohol (1-Tetradecanol), Cetylalkohol (1-Hexadecanol), Stearylalkohol (1-Octadecanol), 9-cis-Octadecen-1-ol (Oleylalkohol), 9-trans-Octadecen-1-ol (Erucylalkohol), 9-cis-Octadecen-1,12-diol (Ricinolalkohol), all-cis-9,12-Octadecadien-1-ol (Linoleylalkohol), all-cis-9,12,15-Octadecatrien-1-ol (Linolenylalkohol), 1-Eicosanol (Arachidylalkohol), 9-cis-Eicosen-1-ol (Gadoleylalkohol), 1-Docosanol (Behenylalkohol), 1-3-cis-Docosen-1-ol (Erucylalkohol), 1-3-trans-Docosen-1-ol (Brassidylalkohol), Cyclopent-2-en-1-ol, Cyclopent-3-en-1-ol, Cyclohex-2-en-1-ol oder Allylalkohol.

Weiterhin kann es sich um alkoxylierte Monoole der Formel

15 R⁸-O-[-X_i-]_n-H

handeln, worin

R⁸ C₁ – C₁₈-Alkyl, bevorzugt C₁-C₄-Alkyl sein kann,

20 n eine positive ganze Zahl zwischen 1 und 50, bevorzugt zwischen 1 und 30, besonders bevorzugt zwischen 1 und 20 und ganz besonders bevorzugt zwischen 2 und 10 und

25 jedes X_i für i = 1 bis n unabhängig voneinander ausgewählt sein kann aus der Gruppe -CH₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(CH₃)-O-, -CH(CH₃)-CH₂-O-, -CH₂-C(CH₃)₂-O-, -C(CH₃)₂-CH₂-O-, -CH₂-CHVin-O-, -CHVin-CH₂-O-, -CH₂-CHPh-O- und -CHPh-CH₂-O-, bevorzugt aus der Gruppe -CH₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(CH₃)-O- und -CH(CH₃)-CH₂-O-, und besonders bevorzugt -CH₂-CH₂-O-,

30 · worin Ph für Phenyl und Vin für Vinyl steht.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei dem Monoöl um eine Verbindung, die mindestens eine, beispielsweise ein bis drei, bevorzugt ein bis zwei und besonders bevorzugt eine polymerisierbare Gruppe und genau eine Hydroxygruppe trägt.

Polymerisierbare Gruppen sind beispielsweise Vinylether-, Acrylat- oder Methacrylatgruppen, bevorzugt (Meth)Acrylatgruppen und besonders bevorzugt Acrylatgruppen. Beispiele für Verbindungen, die mindestens eine polymerisierbare Gruppe und genau eine Hydroxygruppe tragen sind solche der Formeln

(III) $\text{H}_2\text{C}=\text{CR}^9\text{-CO-O-R}^{10}\text{-OH}$,

(IV) $\text{H}_2\text{C}=\text{CR}^9\text{-CO-O-[-X}_i\text{-]}_k\text{-H}$ oder

5 (V) $\text{H}_2\text{C=CH-O-R}^{10}\text{-OH}$,

worin

R^9 Wasserstoff oder Methyl, bevorzugt Wasserstoff,

10 R^{10} einen zweiwertigen linearen oder verzweigten $\text{C}_2\text{-C}_{18}\text{-}$, bevorzugt $\text{C}_2\text{-C}_{12}\text{-}$, besonders bevorzugt $\text{C}_2\text{-C}_8\text{-}$ und ganz besonders bevorzugt $\text{C}_2\text{-C}_6\text{-Alkylenrest}$,

15 X_i die gleiche Bedeutung hat wie oben ausgeführt und

15 k eine positive ganze Zahl von 1 bis 20, bevorzugt von 2 bis 15, besonders bevorzugt von 2 bis 10 und ganz besonders bevorzugt von 2 bis 5

bedeutet.

20 Beispiele für R^{10} sind 1,2-Ethylen, 1,2- oder 1,3-Propylen, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butylen, 1,6-Hexylen, 1,1-Dimethyl-1,2-ethylen, 1,2-Dimethyl-1,2-ethylen, Phenylethylen, bevorzugt 1,2-Ethylen, 1,2- oder 1,3-Propylen, 1,4-Butylen oder 1,6-Hexylen, besonders bevorzugt 1,2-Ethylen, 1,2-Propylen oder 1,4-Butylen und ganz besonders bevorzugt 1,2-Ethylen.

30 Bevorzugte Verbindungen, die mindestens eine polymerisierbare Gruppe und genau eine Hydroxygruppe tragen sind Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)-acrylat, 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat, 6-Hydroxyhexyl(meth)acrylat, zwei bis zehnfach,

30 bevorzugt zwei bis fünffach ethoxylierte (Meth)Acrylsäure sowie Pentaerythrittri(meth)-acrylat.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann es sich bei den Alkoholen R^1OH , R^2OH und R^3OH um Di- oder Polyole handeln, also solche Alkohole mit zwei oder mehr als zwei Hydroxyfunktionen (-OH), bevorzugt 2 bis 6, bevorzugt bevorzugt 2 bis 4, ganz besonders bevorzugt 2 bis 3 und insbesondere 2.

40 Beispiele für Di- oder Polyole sind 1,2-Propandiol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Pentaethylenglykol, 2,2-Dimethyl-1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, But-2-en-1,4-diol, But-2-in-1,4-diol, Tricyclodecandimethanol, Trimethylolbutan, Trimethylolpropan, Trimethylol-ethan, Neopentylglykol, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, Pentaerythrit,

2-Ethyl-1,3-Propandiol, 2-Methyl-1,3-Propandiol, 2-Ethyl-1,3-Hexandiol, 2,4-Diethyl-
oktan-1,3-diol, Glycerin, Ditrimethylolpropan, Dipentaerythrit, Hydrochinon, Bisphenol
A, Bisphenol F, Bisphenol B, Bisphenol S, 2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan, 1,1-,
1,2-, 1,3- und 1,4-Cyclohexandimethanol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, Sorbit,
5 Mannit, Diglycerol, Threitol, Erythrit, Adonit (Ribit), Arabit (Lyxit), Xylit, Dulcit (Galactit),
Maltitol, Isomalt, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Aminophenol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Bishydroxymethyl-
benzol, 2-, 3- oder 4-Hydroxybenzoësäure, 2-, 3- oder 4-Aminobenzoësäure, Bisphenol
A, Bisphenol F, Bisphenol B, Bisphenol S, 2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan, die
jeweils gegebenenfalls alkoxyliert, bevorzugt ethoxyliert und/oder propoxylated und be-

10 sonders bevorzugt ethoxyliert sein können, Poly-THF mit einer Molmasse zwischen
162 und 2000, Poly-1,3-Propandiol mit einer Molmasse zwischen 134 und 1178 oder
Polyethylenglykol mit einer Molmasse zwischen 106 und 1000.

15 In einer besonderen Ausführungsform kann auch mindestens einer der Alkohole R¹OH,
R²OH und R³OH ausgewählt sein unter Polyetherolen oder Polyesterolen unter der
Voraussetzung, daß gleichzeitig mindestens einer der Alkohole R¹OH, R²OH und
R³OH eines der oben aufgeführten Monoole mit mindestens einer polymerisierbaren
Gruppe und genau einer Hydroxygruppe ist.

20 Als Polyesterole kommen z.B. solche in Betracht, wie sie durch Veresterung
von Polycarbonsäuren, vorzugsweise Dicarbonsäuren, mit den oben genannten Polyo-
len hergestellt werden können.

25 Die Ausgangsstoffe für solche Polyesterole sind dem Fachmann bekannt. Bevorzugt
können als Polycarbonsäuren Oxalsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Bernsteinsäure,
Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Dodekanediole, o-Phthalsäure, Isophthal-
säure, Terephthalsäure, Trimellithsäure, Azelainsäure, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure
oder Tetrahydrophthalsäure, deren Isomere und Hydrierungsprodukte sowie verester-
bare Derivate, wie Anhydride oder Dialkylester, beispielsweise C₁-C₄-Alkylester, bevor-
zugt Methyl-, Ethyl- oder n-Butylester, der genannten Säuren eingesetzt werden.
30

35 Als Hydroxygruppen tragende Carbonsäuren oder Lactone kommen 4-
Hydroxybenzoësäure, 6-Hydroxy-2-naphthalinsäure, Pivalolacton oder ε-Caprolacton in
Betracht. Als Polyole kommen die oben genannten mehrfunktionellen Alkohole, vor-
zugsweise Neopentylglykol, Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Pentaerythrit, Di-
methylolpropionsäure oder Dimethylolbuttersäure in Betracht.

40 Das bevorzugte Molekulargewicht der Polyesterole beträgt bis zu 5000 g/mol, beson-
ders bevorzugt bis zu 3000, ganz besonders bevorzugt 500 bis 2000 und insbesondere
500 bis 1500 g/mol.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann es sich bei den Aminen R^1NH_2 , R^2NH_2 und R^3NH_2 um Monoamine handeln, also solche Amine mit genau einer Amino-funktionen (-NH₂).

- 5 Dies können beispielsweise sein Methylamin, Ethylamin, *iso*-Propylamin, n-Propylamin, n-Butylamin, *iso*-Butylamin, *sek*-Butylamin, *tert*-Butylamin, n-Pentylamin, n-Hexylamin, n-Heptylamin, n-Octylamin, n-Decylamin, n-Dodecylamin, 2-Ethylhexylamin, Stearyl-amin, Cetylamin oder Laurylamin, ferner Cyclopentylamin, Cyclohexylamin, Cyclooctylamin, Cyclododecylamin, Monoethanolamin, 1,2-Propanolamin, 1,3-Propanolamin, 10 1,4-Butanolamin, 1,6-Hexanolamin und Aminoethylethanolamin.

Bevorzugt wird die Reaktion in Gegenwart von mindestens einem Monoamin, Monool oder Mischungen aus mindestens einem Monool und mindestens einem Polyol durchgeführt, besonders bevorzugt in Gegenwart von mindestens einem Monool oder oder 15 Mischungen aus mindestens einem Monool und mindestens einem Polyol und ganz besonders bevorzugt in Gegenwart von genau einem Monool oder einer Mischung aus genau einem Monool und genau einem Polyol.

- Der Katalysator, der erfindungsgemäß in der Reaktion eingesetzt wird, ist ausgewählt 20 aus der Gruppe umfassend Zinnverbindungen, Cäsiumsalze, Alkalimetall(hydrogen)carbonate und tertiäre Amine.

Zinnverbindungen sind alle organometallischen Zinnverbindungen, bevorzugt Zinn-(II)-n-octanoat, Zinn-(II)-2-ethyl-1-hexanoat, Zinn-(II)-laurat, Dibutylzinnoxid, Dibutyl-zinndichlorid, Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinndimaleat oder Dioctyl-zinndiacetat, besonders bevorzugt sind Zinn(II)-n-octanoat, Zinn-(II)-2-ethyl-1-hexanoat, Zinn-(II)-laurat, Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, ganz beson-25 Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat und insbe-sondere Dibutylzinndilaurat.

30 Zinnverbindungen sind jedoch toxikologisch bedenklich und daher erfindungsgemäß weniger bevorzugt, besonders dann, wenn sie in dem Reaktionsgemisch verbleiben. Demgegenüber sind Cäsiumsalze und Alkalimetall(hydrogen)carbonate unbedenklich.

- 35 Bevorzugte Cäsiumsalze sind dabei solche, in denen folgende Anionen enthalten sind: F^- , Cl^- , ClO^- , ClO_3^- , ClO_4^- , Br^- , J^- , JO_3^- , CN^- , OCN^- , NO_2^- , NO_3^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , S^{2-} , SH^- , HSO_3^- , SO_3^{2-} , HSO_4^- , SO_4^{2-} , $S_2O_2^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$, $S_2O_5^{2-}$, $S_2O_6^{2-}$, $S_2O_7^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$, $H_2PO_2^-$, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $P_2O_7^{4-}$, $(OC_mH_{2m+1}O_2)^-$, $(C_mH_{2m-1}O_2)^-$, $(C_mH_{2m-3}O_2)^-$ sowie $(C_{m+1}H_{2m-2}O_4)^{2-}$, wobei m für die Zahlen 1 bis 20 steht.

- 40 Besonders bevorzugt sind dabei Cäsiumcarboxylate, bei denen das Anion den Formeln $(C_mH_{2m-1}O_2)^-$ sowie $(C_{m+1}H_{2m-2}O_4)^{2-}$ mit m gleich 1 bis 20, gehorcht. Ganz besonders

11

bevorzugte Cäsiumsalze weisen als Anionen Monocarboxylate der allgemeinen Formel $(C_mH_{2m-1}O_2)^-$ auf, wobei m für die Zahlen 1 bis 20 steht. Hierbei sind insbesondere zu erwähnen Formiat, Acetat, Propionat, Hexanoat und 2-Ethylhexanoat, ganz besonders bevorzugt ist Cäsium acetat.

- 5 Die Cäsiumsalze können dem Ansatz in fester Form, oder gelöster Form zugesetzt werden. Als Lösemittel sind polare, aprotische Lösemittel oder auch protische Lösemittel geeignet. Besonders geeignet sind neben Wasser auch Alkohole; ganz besonders geeignet sind Polyole, wie z.B. Ethan-, Propan- oder Butandiole und Glykolether.

- 10 Zur Verbesserung der Löslichkeit der Cäsiumsalze im Reaktionsmedium können diese gegebenenfalls mit Phasentransferkatalysatoren eingesetzt werden. Geeignete Phasentransferkatalysatoren sind beispielsweise Kronenether wie 18-Krone-6 oder Tetraalkylamminumsalze wie Tetrabutylammoniumbromid.

- 15 Alkalimetall(hydrogen)carbonate sind beispielsweise die Carbonate Li_2CO_3 , Na_2CO_3 und K_2CO_3 sowie die Hydrogencarbonate $LiHCO_3$, $NaHCO_3$ und $KHCO_3$, bevorzugt sind Na_2CO_3 und K_2CO_3 und besonders bevorzugt K_2CO_3 .

- 20 Tertiäre Amine sind beispielsweise Trioctylamin, Tridecylamin, Tribenzylamin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, 1-Methylpyrrol, Pyridin, 4-Dimethylaminopyridin, Picolin, N,N'-Dimethylpiperazin, N-Methylmorpholin, N-Methylpiperidin, N-Ethyl-piperidin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethylbenzylamin, N-Methylimidazol, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en oder 1,8-Diaza-25 bicyclo[5.4.0]undec-7-en.

Bevorzugte Katalysatoren sind Cäsiumsalze und Alkalimetall(hydrogen)carbonate, besonders bevorzugt sind die Cäsiumsalze.

- 30 Weiterhin denkbar wären als Katalysatoren Alkoholate (beispielsweise Natrium- oder Kalium Alkoholate von C₁-C₄-Alkylalkoholen, bevorzugt Natrium- und Kalium-methanolat und -ethanolat), Hydroxide (beispielsweise NaOH, KOH, Ca(OH)₂), Carboxylate (beispielsweise Natrium- oder Kaliumsalze von C₁-C₄-Alkylcarbonsäuren oder $CICH_2COONa$), Oxide (beispielsweise CaO, MgO, ZnO, Ti₂O₃, PbO), Phosphine (beispielsweise PPh₃), Zinksalze (ZnCl₂) und Ionentauscher (stark oder schwach alkalische 35 Anionentauscher, wie z.B. DOWEX® MSA-1).

- Der Katalysator wird üblicherweise in Mengen 0,001 bis 0,3 mol%, bevorzugt 0,005 bis 0,25, besonders bevorzugt 0,01 bis 0,2 und ganz besonders bevorzugt 0,02 bis 40 0,1 mol% bezogen auf die Ausgangsverbindung (II) eingesetzt.

12

Die Reaktion wird erfindungsgemäß bei einer Temperatur von mindestens 40 °C, bevorzugt mindestens 50, besonders bevorzugt mindestens 60 und ganz besonders bevorzugt mindestens 70 °C durchgeführt.

- 5 Die Reaktionstemperatur liegt bevorzugt oberhalb der Siedetemperatur des abzutrennenden Alkohols.

Erfindungsgemäß beträgt die obere Grenze der Temperatur nicht mehr als 120 °C, bevorzugt nicht mehr als 110 °C.

- 10 Eine unkatalysierte Reaktion benötigt in der Regel mindestens 110 °C um akzeptable Umsätze zu erbringen, gute Umsätze werden in der Regel erst ab 120 bis 130 °C erreicht. Durch derartige hohe Temperaturen wird jedoch häufig ein gefärbtes Produkt erhalten. Besonders empfindliche Substrate, wie beispielsweise polymerisierbare Monooole oder Polyole, neigen bei Temperaturen oberhalb von 130 °C zur thermischen Polymerisation und waren daher mit den aus dem Stand der Technik bekannten thermischen Umsetzungen nicht herstellbar.
- 15

- 20 Mithin ist das erfindungsgemäße Verfahren mit Vorteil zur Herstellung von 1,3,5-Triazincarbamaten und –harnstoffen mit mindestens einer polymerisierbaren Gruppe anwendbar.

- 25 Werden polymerisierbare Verbindungen eingesetzt, kann die Reaktion bevorzugt in Gegenwart von Radikalstabilisatoren durchgeführt. Geeignete Radikalstabilisatoren sind dem Fachmann bekannt, bevorzugt sind 4-Methoxyphenol (100-4000 ppm), 2,6-Di-t-Butylhydrochinon (50-1000 ppm), Phenothiazin (10-500 ppm) oder Triphenylphosphit (50-1000 ppm).

- 30 Ein Vorteil der erfindungsgemäßen Reaktion ist, daß durch die Zugabe des erfindungsgemäßen Katalysators bei gleicher oder verkürzter Reaktionszeit und mindestens gleichen Umsätzen unter ansonsten gleichen Bedingungen um mindestens 10 °C, bevorzugt mindestens 15 und besonders bevorzugt mindestens 20 °C gegenüber der unkatalysierten Reaktion abgesenkt werden kann.

- 35 Die Reaktionszeit ist je nach Substrat unterschiedlich und kann von 15 min bis 12 Stunden betragen, bevorzugt 30 min bis 10 Stunden, besonders bevorzugt 45 min bis 8 Stunden und ganz besonders bevorzugt 1 bis 7 Stunden.

- 40 Die Stöchiometrie bzgl. eingesetztem Alkohol R¹OH, R²OH und R³OH bzw. Amin R¹NH₂, R²NH₂ und R³NH₂ im Verhältnis zu umzusetzenden Carbamatgruppen beträgt in der Regel 0,5 – 1,5 : 1 mol/mol, bevorzugt 0,7 – 1,3 : 1, besonders bevorzugt 0,8 :

1,2 : 1, ganz besonders bevorzugt 0,8 – 1,1 : 1, insbesondere 0,9 – 1 : 1 und speziell 0,95 – 1,0 : 1 mol/mol.

Die Reaktion kann in Substanz oder in einem geeigneten Lösungsmittel erfolgen, d.h.
5 einem Lösungsmittel, das nicht mit einem 1,3,5-Triazincarbamat oder –harnstoff reagiert. Dies können beispielsweise sein Aceton, Acetylaceton, Acetoessigester, Ethylacetat, Butylacetat, Ethylenglycoldimethylether, Ethylenglycoldiethylether, Ethylenglycoldi-n-butylether, Diethylenglycoldimethylether, Diethylenglycoldiethylether, Diethylenglycoldi-n-butylether, C₁-C₄-Alkylencarbonate, insbesondere Ethylencarbonat,
10 1,2- oder 1,3-Propylencarbonat, THF, Dioxan, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, 1,3-Dioxolan, *iso*-Butyl-methylketon, Ethylmethylketon, Diethylether, tert-Butylmethylether, tert-Butylethylether, n-Pantan, n-Hexan, n-Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylool, Paraffine, Naphta, Mineralöl oder Petroletherfraktionen.

15 Bevorzugt wird die Reaktion in Substanz durchgeführt.

Die Umsätze, die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzielt werden, betragen in der Regel mindestens 40 %, bevorzugt mindestens 50 %, besonders bevorzugt mindestens 70 und ganz besonders bevorzugt mindestens 80 %.

Die Reaktion kann in einem unter den Reaktionsbedingungen inertem Gas oder Gasgemisch durchgeführt, beispielsweise solche mit einem Sauerstoffgehalt unter 10, bevorzugt unter 8, besonders bevorzugt unter 7 Vol%, bevorzugt sind Stickstoff, Argon, Helium, Stickstoff – Edelgas – Gemische, Kohlenstoffdi- oder –monooxid, besonders bevorzugt ist Stickstoff.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die freigesetzten niederen Alkohole R⁴OH, R⁵OH, R⁶OH in geeigneter Weise abgetrennt, wodurch das sich einstellende Reaktionsgleichgewicht zugunsten des Produktes verschoben wird.

35 Die Abtrennung des niederen Alkohols R⁴OH, R⁵OH, R⁶OH kann beispielsweise erfolgen durch Destillation, Strippen, Vakuum, azeotrope Entfernung, Absorption, Pervaporation und Diffusion über Membranen.

Bevorzugt ist Abdestillieren, gegebenenfalls unter Vakuum, was gegebenenfalls durch Strippen mit einem unter den Reaktionsbedingungen inertem Gas unterstützt werden kann.

40 Zum Strippen wird ein unter den Reaktionsbedingungen inertes Gas oder Gasgemisch durch das Reaktionsgemisch geleitet, beispielsweise durch Einperlung.

14

Absorption kann beispielsweise mit Molekularsieben (Porengröße z.B. im Bereich von etwa 3-10 Angström) erfolgen. Diffusion kann beispielsweise mit Hilfe geeigneter semi-permeabler Membranen erfolgen.

- 5 Die Reaktion kann erfindungsgemäß kontinuierlich, diskontinuierlich oder semikontinuierlich erfolgen, bevorzugt diskontinuierlich oder semikontinuierlich.

Beispielsweise wird dazu das Ausgangsmaterial der Formel (II) vorgelegt und auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht.

- 10 Vor oder nach Erreichen der gewünschten Reaktionstemperatur kann der Katalysator zumindest teilweise zugegeben werden und mit der Alkohol/das Amin R¹XH, R²XH, R³XH vollständig, portionsweise oder kontinuierlich zugegeben werden. Falls der Katalysator noch nicht vollständig zugegeben worden ist, kann dieser ebenfalls portionsweise nachgegeben werden.

- 15 Es kann vorteilhaft sein, die Reaktionstemperatur im Verlauf der Reaktion zu steigern, beispielsweise um mindestens 10 °C, bevorzugt um mindestens 15 und besonders bevorzugt um mindestens 20 °C gegenüber der Temperatur zu Beginn der Reaktion.

- 20 Der Verlauf der Reaktion kann beispielsweise verfolgt werden, in dem man die Menge des freigesetzten Alkohols R⁴OH, R⁵OH und R⁶OH verfolgt und bei dem gewünschten Umsatz abbricht.

- 25 Die Reaktion kann beispielsweise durch Herunterkühlen oder durch direktes Abkühlen mit einem Lösungsmittel gestoppt werden.

- 30 Bevorzugt wird die Reaktion in einem rückvermischten Reaktionskessel durchgeführt, der beispielsweise durch Rühren, Eindüsen oder durch einen Umpumpkreislauf durchmischt werden kann.

Die Temperatureinstellung kann entweder über die Reaktorwände erfolgen oder durch einen im Umpumpkreislauf befindlichen Wärmetauscher.

- 35 Wird der freigesetzte niedere Alkohol R⁴OH, R⁵OH und R⁶OH durch Destillation und/oder Strippen abgetrennt, so kann dem Reaktor eine Packungs- oder Bodenkolonne aufgesetzt sein, für die 2 bis 10 theoretische Böden in der Regel ausreichend sind.

- 40 Zur Unterstützung der Abtrennung des niederen Alkohols kann ein leichtes Vakuum angelegt werden, beispielsweise kann die Reaktion bei einem Druck von 200 hPa bis Normaldruck, bevorzugt 300 hPa bis Normaldruck, besonders bevorzugt 500 hPa bis

Normaldruck, ganz besonders bevorzugt bei 800 hPa bis Normaldruck und insbesondere bei Normaldruck durchgeführt werden.

- Nach Beendigung der Reaktion kann das Reaktionsgemisch noch einer Wäsche
5 und/oder Entfärbung unterzogen werden.

Zur Wäsche wird das Reaktionsgemisch in einem Waschapparat mit einer Waschflüssigkeit, beispielsweise Wasser oder einer 5 – 30 Gew%-igen, bevorzugt 5 – 20, besonders bevorzugt 5 – 15 Gew%-igen Kochsalz-, Kaliumchlorid-, Ammoniumchlorid-, Natrumsulfat- oder Ammoniumsulfatlösung, bevorzugt Wasser oder Kochsalzlösung, behandelt.
10

Die Wäsche kann beispielsweise in einem Rührbehälter oder in anderen herkömmlichen Apparaturen, z.B. in einer Kolonne oder Mixer-Settler-Apparatur, durchgeführt werden.
15

Falls erforderlich kann das Reaktionsgemisch einer Entfärbung, beispielsweise durch Behandlung mit Aktivkohle oder Metalloxiden, wie z.B. Aluminiumoxid, Siliciumoxid, Magnesiumoxid, Zirkonoxid, Boroxid oder Gemischen davon, in Mengen von beispielsweise 0,1 – 50 Gew%, bevorzugt 0,5 bis 25 Gew%, besonders bevorzugt 1 – 10 Gew% bei Temperaturen von beispielsweise 10 bis 100 °C, bevorzugt 20 bis 80 °C und besonders bevorzugt 30 bis 60 °C unterworfen werden.
20

Dies kann durch Zugabe des pulver- oder granulatförmigen Entfärbungsmittels zum Reaktionsgemisch und nachfolgender Filtration oder durch Überleiten des Reaktionsgemisches über eine Schüttung des Entfärbungsmittels in Form beliebiger, geeigneter Formkörper erfolgen.
25

Ein Vorteil der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß durch die erfindungsgemäße katalysierte Verfahrensführung weniger im Ausgangsprodukt enthaltene Carbamatgruppen –COOR⁴, –COOR⁵ bzw. –COOR⁶ hydrolysiert werden, als in der rein thermischen Verfahrensführung und somit bei Einsatz von 1,3,5-Triazin-tris-carbamaten als Ausgangsprodukte im erfindungsgemäßen katalysierten Verfahrensführung ein geringerer Anteil an 2-Amino-1,3,5-Triazin-4,6-biscarbamaten erhalten wird, als bei der thermischen, unkatalysierten Reaktionsführung. Diese 2-Amino-1,3,5-Triazin-4,6-bis carbamate neigen zur Kristallisation, führen daher also zu Ausfällungen im Produkt, und können zu optischen Defekten führen, wenn die so verunreinigten Produkte in einer Lackbeschichtung eingesetzt werden.
30
35

16

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten 1,3,5-Triazincarbamate können verwendet werden zur Beschichtung von verschiedenen Substraten, wie z. B. Holz, Holzfurnier, Papier, Pappe, Karton, Textil, Leder, Vlies, Kunststoffoberflächen, Glas, Keramik, mineralische Baustoffe, Metalle oder beschichtete Metalle.

5 Bei einer Verwendung in Beschichtungsmittel können die erfindungsgemäß hergestellten 1,3,5-Triazincarbamate insbesondere in Grundierungen, Füllern, pigmentierten Decklacken und Klarlacken im Bereich Autoreparatur- oder Großfahrzeuglackierung eingesetzt werden. Besonders geeignet sind solche Beschichtungsmittel für Anwendungen, in denen eine besonders hohe Applikationssicherheit, Außenwitterungsbeständigkeit, Optik, Lösemittel-, Chemikalien- und Wasserfestigkeit gefordert werden, wie in der Autoreparatur- und Großfahrzeuglackierung.

10 15 Die Beschichtungen können thermisch und/oder – wenn sie radikalisch polymerisierbare Gruppen enthalten – durch aktinische Strahlung gehärtet werden.

15 Die Aushärtung der Beschichtung durch aktinische Strahlung kann die Verwendung eines Photoinitiators erfordern.

20 Für die thermische Härtung der Beschichtungen werden der Formulierung Polyolkomponenten zugesetzt, so dass eine Vernetzung eintritt.

In dieser Schrift verwendete ppm- und Prozentangaben beziehen sich, falls nicht anders angegeben, auf Gewichtsprozente und -ppm.

25 Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, aber nicht auf diese Beispiele einschränken.

30 Beispiele

Vergleichsbeispiel 1

In 100 ml n-Butanol wurden 1 g 2,4,6-Tris(methylcarbamoyl)-1,3,5-triazin gelöst und bei 110 °C gerührt.

35 Umsatz nach 280 Minuten: 78 % 2,4,6-Tris(butylcarbamoyl)-1,3,5-triazin. Der Umsatz an 2,4,6-Tris(butylcarbamoyl)-1,3,5-triazin wurde über HPLC bestimmt.

Beispiel 1

In einem 250-ml-Vierhals-Reaktionskolben, ausgestattet mit Destillierbrücke und Liebigkühler und Rührer, wurden 40,5 g n-Butanol vorgelegt und 0,5 ml butanolische Cäsiumacetatlösung (2,5 mg/l) zudosiert.

Nach Erreichen der Innentemperatur von 110 °C wurden 2,50 g 2,4,6-Tris(methylcarbamoyl)-1,3,5-triazin eingerührt und aufgelöst.

Das entstehende Methanol wurde abdestilliert.

Umsatz nach 280 Minuten: 85 % 2,4,6-Tris(butylcarbamoyl)-1,3,5-triazin (HPLC).

Vergleichsbeispiel 2

In einem 250-ml-Vierhals-Reaktionskolben, ausgestattet mit Destillierbrücke und Liebigkühler und Rührer, wurden in 4,74 g n-Butylacetat 6,0 g 2,4,6-Tris(methylcarbamoyl)-1,3,5-triazin, 6,97 g 2-Hydroxyethylacrylat, 12,5 mg 4-Methoxyphenol, 4 mg 2,6-Di-t-butyl-p-kresol und 0,3 mg Phenothiazin gelöst und auf eine Innentemperatur von 110 °C gebracht. Das entstehende Methanol wurde abdestilliert.

Umsatz nach 300 Minuten: 25 % des 2-Hydroxyethylacrylats, 4 % 2,4,6-Tris(2-ethoxyacrylato-carbamoyl)-1,3,5-triazin (HPLC).

Beispiel 2

In einem 250-ml-Vierhals-Reaktionskolben, ausgestattet mit Destillierbrücke und Liebigkühler und Rührer, wurden in 12,32 g n-Butylacetat 6,0 g 2,4,6-Tris(methylcarbamoyl)-1,3,5-triazin, 6,97 g 2-Hydroxyethylacrylat, 12,5 mg 4-Methoxyphenol, 4 mg 2,6-Di-t-butyl-p-kresol und 0,3 mg Phenothiazin sowie 0,96 mg Cäsiumacetat gelöst und auf eine Innentemperatur von 110 °C gebracht. Das entstehende Methanol wurde abdestilliert.

Umsatz nach 300 Minuten: 50 % des 2-Hydroxyethylacrylats, 17 % 2,4,6-Tris(2-ethoxyacrylato-carbamoyl)-1,3,5-triazin (HPLC).

Verfahren zur Herstellung von 1,3,5-Triazincarbamaten und -harnstoffen

Zusammenfassung

- 5 **Verfahren zur Herstellung von höheren 1,3,5-Triazincarbamaten und –harnstoffen aus niedrigen 1,3,5-Triazincarbamaten.**